

Patent number: JP2083373
Publication date: 1990-03-23
Inventor: YAGIHARA TOMIO; MATSUI NOBUO; HAMAMOTO ISAMI; HATANO HIROMI; MITSUKUMA KATSUNORI
Applicant: NIPPON SODA CO
Classification:
- international: C07D233/84; C07D233/86; C07D233/90; C07D249/04; C07D285/10; C07D293/04; C07D409/04
- european:
Application number: JP19880233627 19880920
Priority number(s): JP19880233627 19880920; JP19880120728 19880519

Report a data error here

Abstract of JP2083373

NEW MATERIAL: A five-membered heterocyclic compound shown by formula I [R is alkyl which may be replaced with heterocyclic group, aralkyl, cycloalkyl, alkenyl or aryl; n is 0, 1 or 2; Y is H, cyano, carbamoyl, thiocarbamoyl or group shown by COOR<2> (R<2> is H, alkyl, aralkyl or aryl); R<1> is alkyl, aralkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl, acyl, mercapto, amino, etc.; m is 0, 1 or 2 (when m is 2, R<1> may be the same or different); Z is C, N, S, Se, etc.; dotted line shows that each bond can take double bond]. EXAMPLE: 4-Cyano-5-phenylthioimidazole. USE: Useful as a raw hydrocarbon-intermediate for agricultural chemicals, drugs, perfume, dye, polymers, etc. PREPARATION: A compound shown by formula II is reacted with a compound shown by formula III (R<4> is H or alkyl; R<5> is alkyl) to give a compound shown by formula I.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平2-83373

⑬ Int.Cl.⁵C 07 D 233/84
233/86
233/90

識別記号

庁内整理番号

7624-4C
7624-4C
A 7624-4C※

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全12頁)

⑮ 発明の名称 5員環の複素環化合物及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-233627

⑰ 出 願 昭63(1988)9月20日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)5月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-120728

㉑ 発 明 者 八 木 原 富 男 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-12 日本曹達株式会社
水島工場内㉒ 発 明 者 松 井 宣 夫 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田
原研究所内㉓ 発 明 者 浜 本 伊 佐 美 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田
原研究所内

㉔ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉕ 代 理 人 弁理士 横山 吉美

最終頁に続く

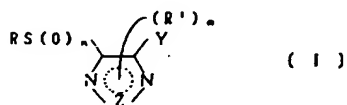
明 細 書

1. 発明の名称

5員環の複素環化合物及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

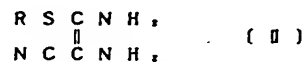
(1) 一般式(Ⅰ)



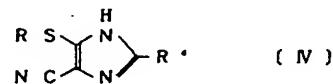
〔式中、Rはヘテロ環基で置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又は置換基を有してもよいアリール基を、nは0、1、2を、Yは水素、シアノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基又は式COOR²(式中、R²は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、R'は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、アシル基、メルカプト基、アミノ

基、置換基を有してもよいヘテロ環基又は式COR³(式中、R³は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、mは0、1、2(mが2のときR'は同一であっても相異っていてもよい。)を、ZはC、N、S、Se、Cを置換し、点線は各結合が二重結合をとりうることを示す。)で表わされる化合物。

(2) 一般式(Ⅱ)

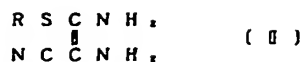


〔式中、Rは前記と同じ意味を示す。〕で表わされる化合物と一般式(Ⅲ)R⁴C(OR⁵)(式中、R⁴は水素もしくはアルキル基、R⁵はアルキル基を示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(Ⅳ)

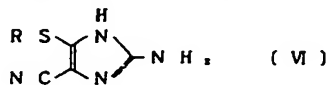


〔式中、R及びR'は前記と同じ意味を示す。〕で表わされる化合物の製造方法。

(3) 一般式 (II)

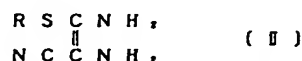


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(V) $\text{R}^* \text{C N}$ (式中、 R^* はハロゲンを示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(VI)



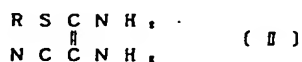
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(4) 一般式 (II)

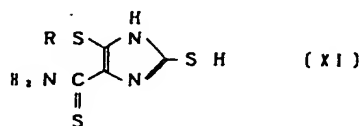


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(VII) $\text{R}' \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2$ (式中、 R' はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする一般式(VIII)

(6) 一般式 (II)

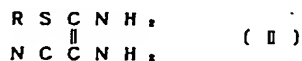


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と CS_2 とを反応させることを特徴とする一般式(XI)



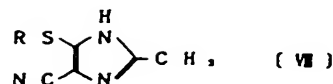
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(7) 一般式 (II)



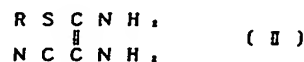
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(XII) $\text{R}'^* \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{CH}_2 \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{R}''$

(式中、 R'^* 及び R'' は、アルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物と反応させ、次いで酸化させることを特徴とする一般式(XIII)

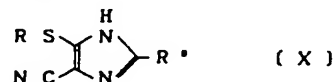


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

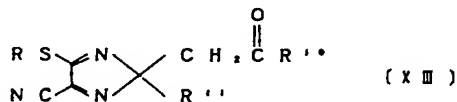
(5) 一般式 (II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式(IX) $\text{R}^* \text{CHO}$ (式中 R^* はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ヘテロ環基又は式 COOR^* (式中 R^* はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる化合物と反応させ、次いで酸化させることを特徴とする一般式(X)

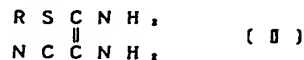


(式中、R及び R^* は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

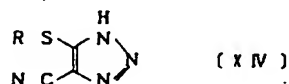


(式中、R、 R'^* 及び R'' は前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(8) 一般式 (II)

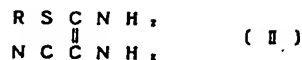


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と亜硝酸アルカリと反応させることを特徴とする一般式(XIV)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(9) 一般式 (II)

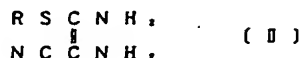


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と硫黄トランスファー試薬と反応させることを特徴とする一般式 (XV)

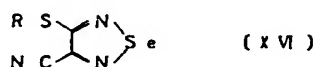


(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

(10)一般式 (II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と二酸化セレンと反応させることを特徴とする一般式 (XVI)



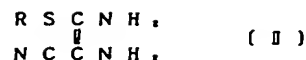
(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

環のアルキル化もしくはアリール化、アゾ化合物とR'SHとのカップリング反応が主なものである。しかし複素環のハロゲン化はその制御条件が難しく、好ましくない反応が起こり、又好ましくない反応生成物がしばし得られる事が多く、目的とするハロゲン化複素環を得るのが困難な場合が多い。さらにチオキソ体やジアゾニウム塩を合成する時にそれぞれの複素環に応じた良い方法がなく、本発明のチオ基を有する複素環を合成する事は容易ではない。しかもシアノ基を有する複素環を合成するのは非常に困難といわざるをえない。

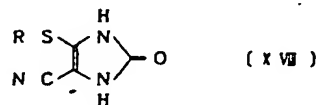
(発明が解決しようとする問題点)

含窒素複素環化合物は農医薬、香料、ポリマーの原料等に使われている利用範囲の広い化合物群である。特にシアノ置換複素環はシアノ基を他の官能基に変換出来るので、きわめて価値があると考えられる。さらにチオ基の導入により置換反応を行なうことによって、チオ基を他の求核試剤と置き換えることが可能となるため、いっそうの有用性が期待されるものである。

(11)一般式 (II)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物と一般式 (XVII) R'¹COR'² (式中、R'¹は塩素又はイミダゾール基を示す。)とを反応させることを特徴とする一般式 (XVIII)



(式中、Rは前記と同じ意味を示す。)で表わされる化合物の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は5員環の複素環化合物及びその製造方法に関する。

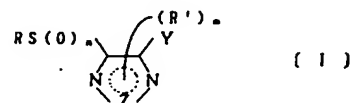
(従来の技術)

含窒素複素環にチオ基(R'S基: R'は任意の置換基を示す)を導入するにはハロゲン置換複素環とR'SHの反応、チオキソ基を有する複素

本発明はチオ基を有するモノシアノ複素環を実用的に製造する方法を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

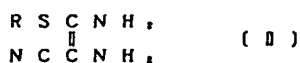
本発明は一般式 (I)



(式中、Rはヘテロ環基で置換されていてもよいアルキル基、アラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基又は置換基を有してもよいアリール基を、nは0、1、2を、Yは水素、シアノ基、カルバモイル基、チオカルバモイル基又は式COOR² (式中、R²は水素、アルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、R'¹は、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアラルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、置換基を有してもよいアリール基、アシル基、メルカプト基、アミノ基、置換基を有してもよいヘテロ環基又は式COOR² (式中、R²は水素、アルキル基、アラル

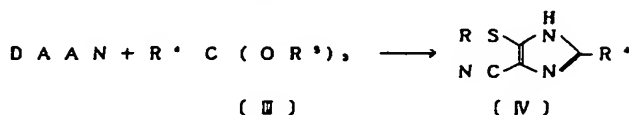
キル基又はアリール基を示す。)で表わされる基を、 m は0、1、2 (m が2のとき R' は同一であっても相異っていてもよい。)を、 Z はC、N、S、Se、Cを表し、点線は各結合が二重結合をとりうることを示す。)で表わされる化合物及びその製造方法である。

本発明の化合物において、チオ基とシアノ基を同時に複素環に導入するためには下記一般式(II)で示される、3位にRS基(R は前記と同じ意味を示す。)をもつ2,3-ジアミノアクリロニトリル(以下DAANと略記する。)、あるいはその有機塩



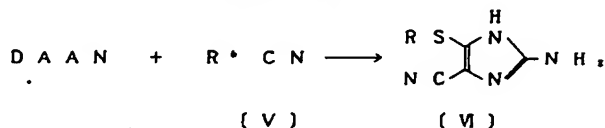
(p-トルエンスルホン酸塩等)、無機塩(塩酸塩等)を出発原料として用いる。

(1) イミダゾールの製造法(a)



うな有機酸、濃硫酸のような無機酸等が用いられる。

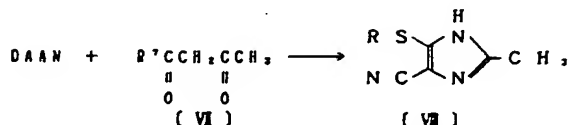
(2) イミダゾールの製造法(b)



式中、 R^* はハロゲンを示す。

反応溶媒はテトラヒドロフランのようなエーテル類やアセトニトリルのようなニトリル類、メタノール等のアルコール類が用いられるが、クロロホルム等のようなハロゲン化炭化水素でも使用出来る。反応温度は通常0℃から室温で行なわれる。

(3) イミダゾールの製造法(c)



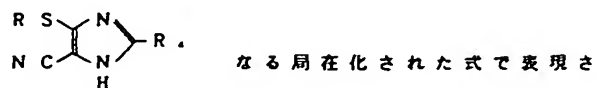
式中、 R^* はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を示す。

反応溶媒はイミダゾールの製造法(a)で示した溶媒

式中、 R' は水素もしくはアルキル基、 R'' はアルキル基を示す。

なお、本発明において

なる局在化された式によってイミダゾールを表現しているが、



れてもよい性質のものである。本発明の以下の、同様の化合物の記載においては1つの局在化された式によって化合物を表現した。

反応溶媒は通常エステル類例えば酢酸エステルが用いられるが、プロトン性の有機溶媒例えばエタノール、メタノールのようなアルコール等も用いられ、ニトリル類、エーテル類、芳香族炭化水素例えばトルエン等も用いても良い。又、それらの混合溶媒でも良い。

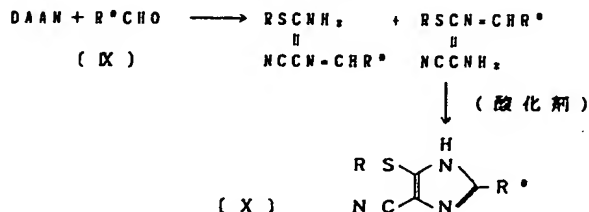
反応は室温から還流温度で行なわれる。

触媒は必要に応じてp-トルエンスルホン酸のよ

が用いられる。

反応の触媒として五酸化燐、硫酸等の無機酸やシュウ酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸が用いられる。

(4) イミダゾールの製造法(d)



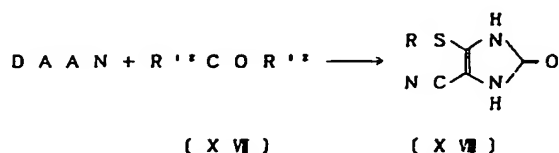
式中、 R^* はアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、ヘテロ環基又は式 COOR^* (式中、 R^* はアルキル基、アラルキル基又はアリール基を示す。)を示す。

Schiff塩基の製造に際して原料に2種類のアミノ基があることから Schiff塩基は(通常主生成物としてシアノ基側のアミノ基との Schiff塩基が得られる)2種の異性体が生成するが、異性体を分離しても、分離しなくても得られるイミダゾールは同一物質である。

反応溶媒は酢酸エチルのようなエステル類、ジメトキシエタンのようなエーテル類、トルエンのような芳香族炭化水素が使用出来る。

反応を円滑に進行させる為に無水硫酸マグネシウム等の乾燥剤も使用出来る。

(10) 2-イミダゾロンの製造法



式中、 R^1 は塩素又はイミダゾールを示す。

反応溶媒はクロロホルムのようなハロゲン化炭化水素類が使用できる。

本発明の化合物のスルフィドをスルホキシド、スルホンにするには通常の有機、無機の酸化剤（例えばm-クロル過安息香酸、過酸化水素等）が用いられる。

反応溶媒は通常用いられる有機溶媒（プロトン性あるいは非プロトン性溶媒）又は水が使用されるが、製造法の種類によりそれぞれ適時使用される。

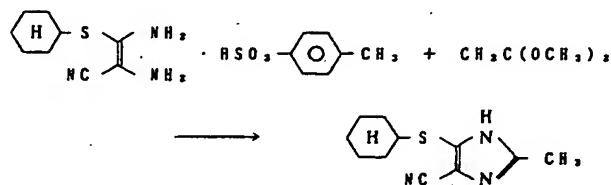
かし20分加熱還流した。反応液を室温まで冷却後飽和食塩水 100 ml で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。

酢酸エチルを減圧下溜去して残る残液をカラムクロマトグラフィーで精製し（流出溶媒、ベンゼン：酢酸エチル＝1：1）0.8 g（収率40%）の目的物を得た。

m.p. 164-165 °C

実施例 2

4(5)シアノ-5(4)-シクロヘキシルチオ-2-メチルイミダゾール（化合物番号2）



2,3-ジアミノ-3-シクロヘキシルチオアクリロニトリルのp-トルエンスルホン酸塩0.95 g（0.025 モル）、オルソ酢酸メチル0.31 g（0.025 モル）を酢酸エチル30 ml に混合し1時間加熱還流

反応に使用される触媒はp-トルエンスルホン酸、シュウ酸のような有機酸、濃硫酸、五酸化燐のような無機酸が必要に応じて選ばれる。

又シアノ基を加水分解、脱炭酸することにより、カルバモイル基、カルボキシル基を経て水素に変換することができる。

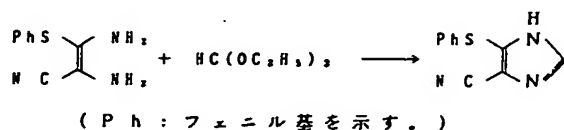
本発明化合物の構造は、IR、NMR、MASS等から決定した。

(実施例)

次に実施例を挙げ本発明化合物を更に説明する。

実施例 1

4(5)シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾール（化合物番号1）



2,3-ジアミノ-3-フェニルチオアクリロニトリル(PhS-DAANと略記する。)1.9 g（0.01モル）、オルソギ酸エチル 1.5 g（0.01モル）、触媒量のp-トルエンスルホン酸を酢酸エチル 100 ml にと

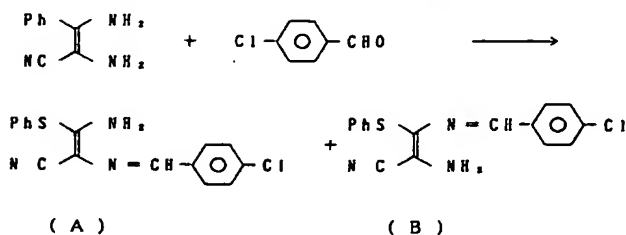
した。反応液を室温まで冷却後、飽和食塩水 100 ml で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。酢酸エチルを減圧下溜去すると結晶が残るので、ヘキサソ-酢酸エチルから再結晶を行い0.42 g（収率76%）の目的物を得た。

m.p. 188-189 °C

実施例 3

2-(p-クロロフェニル)-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾール（化合物番号13）

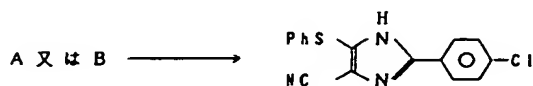
(1) 3-アミノ-2-(p-クロロベンジリデンアミノ)-3-フェニルチオアクリロニトリル(A)及び2-アミノ-3-(p-クロロベンジリデンアミノ)-3-フェニルチオアクリロニトリル(B)の合成と、(A)と(B)の分離



PhS-DAAN 2.87gをエタノール30mlに溶解した溶液にp-クロロベンズアルデヒド 2.3gを加え室温にて2時間反応させた。反応終了後析出した結晶を濾過し、結晶部をエタノールより再結晶して目的物(A) 3.5gを得た。更に、母液部及び再結母液を合わせ、溶媒を留去後、カラムクロマトグラフィーにより目的物(A) 0.7g(1次品とのトータル収率89.3%、m.p. 137.5~139℃)とその異性体(B) 0.3g(収率6.4%、m.p. 145~147℃)を得た。

A、Bの構造はNMR、IR、MASSスペクトルから同定したが、特に、AはX線回折により決定した。

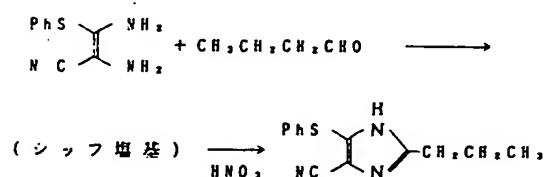
(2) 2-(p-クロロフェニル)-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾールの合成



Aの硝酸酸化法で得られた化合物のIRスペクトルとBのNC S酸化法で得られた化合物のIRスペクトルは完全に一致した。

実施例 4

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-アピル-イミダゾール(化合物番号16)



PhS-DAANとn-ブチルアルデヒドとから調製した Schiff 塩基1.04gをジオキサン6mlに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.63gを15℃にて滴下した。滴下後更に同温度で2時間反応させた後、冷水にあげ、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を留去し、残液をベンゼンにて再結晶して、目的物 0.63gを得た。収率61.7%
m.p. 152.5~154℃

Aを用いる硝酸酸化法

A 1.57gをジオキサンに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.79gを15~20℃で滴下した。滴下後、更に同温度で3時間反応させた後、冷水 100mlにあげ、ベンゼンにて抽出した。ベンゼン層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し、残液をエタノールにて再結晶して目的物0.28gを得た。更に母液部を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して目的物0.27gを得た。

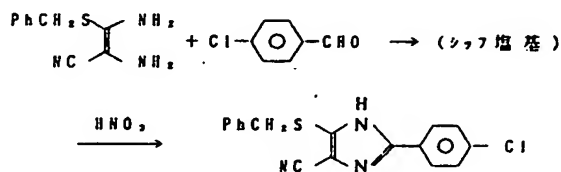
収率35.3%、m.p. 234~6℃

Bを用いるN-クロロコハク酸イミド(以下NC Sと略記する)酸化法

B 0.2g、ニコチンアミド 0.1gを5mlのDMFにとかし、室温でNC S 0.1gを攪拌しながら加えた。30分後反応混合物に酢酸エチル50ml、飽和食塩水50mlを加え、有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去して残る結晶をベンゼンから再結晶して、0.1gの白色結晶を得た。収率52%。

実施例 5

4(5)-ベンジルチオ-2-(p-クロロフェニル)-5(4)-シアノ-イミダゾール(化合物番号17)

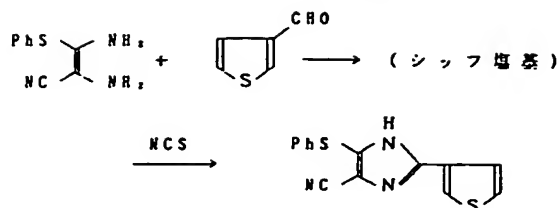


PhCH₂S-DAANとp-クロロベンズアルデヒドとから調製した Schiff 塩基0.85gをジオキサン5mlに溶解し、この溶液に発煙硝酸0.71gを15℃にて滴下した。滴下後、更に同温度で3.5時間反応させた後、反応液を水にあげ、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル層を水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残液をベンゼンにて洗浄し目的物 0.3gを得た。収率35.4%
m.p. 221℃(分解)

実施例 6

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-チ

オフエン-イミダゾール (化合物番号 8)

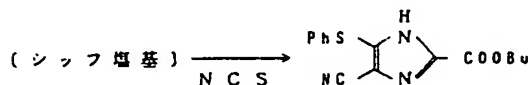
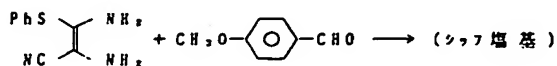


PhS-DAANと3-チオフエンアルデヒドから調製した Schiff 塩基 1.4 g、ニコチンアミド 0.6 g を 10 ml の DMF にとかし、NCS 0.8 g を室温で加えた。発熱反応が起こりそのまま 2 時間攪拌した。沈澱物を濾過した濾液に水を加えると結晶が析出するのでアセトンにとかし活性炭で処理した。目的物が 1.1 g (収率 78.6%) 得られた。

m.p. 198-201 °C

実施例 7

4(5)-シアノ-2-(p-メトキシフェニル)-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 14)

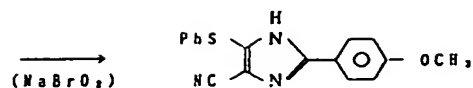
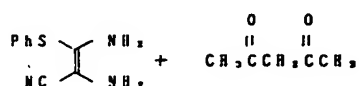


PhS-DAANとグリオキシル酸ブチルから調製した Schiff 塩基 1.9 g、トリエチルアミン 0.7 g をクロロホルム 100 ml にとかした溶液に NCS 0.9 g を室温で攪拌しながら加えた。2 時間後反応溶液に水 100 ml を加えて分液したのちクロロホルム層を無水硫酸マグネシウムで乾燥した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (ベンゼン-酢酸エチル = 4 : 1) で精製を行ない 1.1 g (収率 58%) の結晶を得た。

m.p. 128.5-129.5 °C

実施例 9

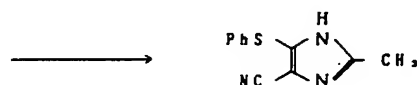
4(5)-シアノ-2-メチル-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 3)



PhS-DAANとp-メトキシベンズアルデヒドから調製される Schiff 塩基 1 g を 20 ml のジオキサンにとかし、室温で 20 ml の水にとかした亜臭素酸ナトリウム 0.9 g を攪拌しながら加えた。発熱反応が起こり、反応液は希黄色から褐色に変化した。析出した結晶を濾過し、ベンゼン-酢酸エチルから再結晶を行うと 0.4 g (収率 40%) の目的物が得られた。m.p. 182.5-184 °C。このものの IR スペクトルは硝酸酸化法で得られたもののスペクトルと完全に一致した。

実施例 8

2-ブトキシカルボニル-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号 12)

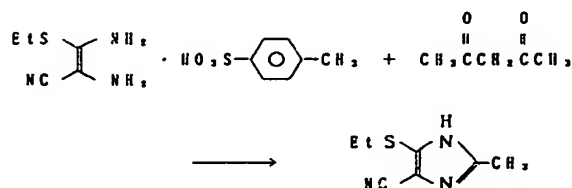


PhS-DAAN 1.9 g をエタノール 10 ml に溶解し、この溶液にアセチルアセトン 1.1 g を加え、次に 20-30 °C で五酸化リン 0.4 g を 4 回に分けて添加した。更に室温で 2.5 時間反応した後反応混合物を水にあげ析出した結晶を濾過した。得られた結晶を乾燥後、酢酸エチルベンゼン混合溶媒にて再結晶して、目的物を 1.6 g 得た。収率 74%

m.p. 174-175 °C

実施例 10

4(5)-シアノ-5(4)-エチルチオ-2-メチルイミダゾール (化合物番号 18)



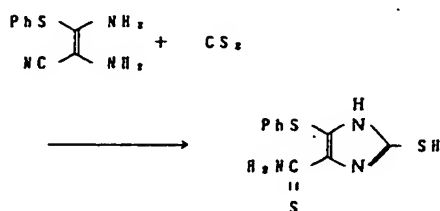
EtS-DAANのp-トルエンスルホン酸塩 3.15

gを炭酸ソーダで中和して得られた EtS-DAAN をエタノール20mlに溶解し、この溶液にアセチルアセトン 1.1gを加えた。次に五酸化リン 0.4gを5～10℃にて4回に分けて添加し、同温度で2時間反応した。反応終了後、反応液を水にあけ、カ性ソーダ水溶液で中和して、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣をベンゼンにて洗浄して目的物を0.75g得た。収率45%

m.p. 148～149℃

実施例 11

2-メルカプト-5-フェニルチオイミダゾール-4-チオカルボキサミド (化合物番号22)

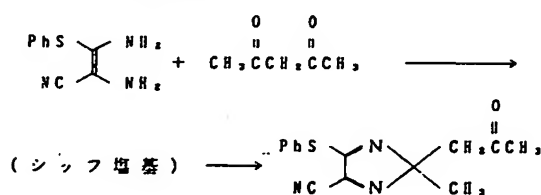


PhS-DAAN 3.82gのエタノール20mlの溶液に二硫化炭素 2.3g及びトリエチルアミン2.22gを加

m.p. 252-255℃ (分解)

実施例 13

4(5)-シアノ-2-メチル-2-(2-オキソプロピル)-5(4)-フェニルチオイソイミダゾール (化合物番号25)

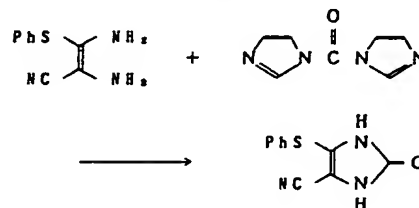


PhS-DAANとアセチルアセトンから調整したシッフ塩基2.7g、ニコチンアミド1.3gをDMF 10mlにとした溶液に、氷水で冷却しながらNCS 1.6gを徐々に加えた。室温で1時間攪拌した後、100ml水中に反応混合物を注ぎ、酢酸エチル50mlで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を溜去後の残渣(約3.2g)をカラムクロマトグラフィーで処理をすると油状生成物が得られ、その後結晶化したのでベンゼン-ヘキサンから再結晶を行い1.1g(収率38%)の目的物を得た。m.p. 89-90℃

え還流下3時間反応させた。反応終了後、反応液を水にあけて、酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を留去した。残渣を酢酸エチル-ベンゼンの混合溶媒で洗浄して目的物 1.3gを得た。収率24.3% m.p. 230℃ (分解)

実施例 12

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-2-イミダゾロン (化合物番号33)



PhS-DAAN 1.9gを100mlのクロロホルムにとした溶液に室温でカルボニルジイミダゾール2gを加えた。わずかな発熱があり、10分後に結晶が析出した。結晶を濾過し水で充分洗浄しエタノールから(同時に活性炭で処理)再結晶を行ない、0.6g(収率30%)の白色生成物を得た。

実施例 14

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2,3-トリアゾール (化合物番号31)



PhS-DAAN 1.9gを水5mlと酢酸 1.2gの溶液に懸濁し、10～15℃にて亜硝酸ナトリウム 0.8gを水2mlに溶解した溶液を加えた。室温にて30分反応後酢酸エチルにて抽出し、酢酸エチル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥して、溶媒を留去した。残渣を炭酸ナトリウムに溶解し、不溶物を除去後、濃塩酸にて酸性とし、酢酸エチルで抽出した後、溶媒を溜去して、得られる残渣をベンゼンにて再結晶して目的物 1.2gを得た。

収率59.4% m.p. 118-119.5℃

実施例 15

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2,5-チアジアゾール (化合物番号27)



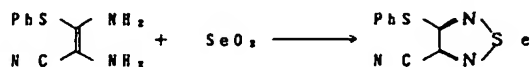
PhS-DAAN 2 g、トリエチルアミン 0.2 g をテトラヒドロフラン 100 ml にとかし、0℃で塩化チオニル 2.5 g を徐々に加えた。滴下終了後室温で2時間攪拌した。

テトラヒドロフランを溜去して残る残渣に酢酸エチル 100 ml を加え飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで一晩乾燥した。酢酸エチルを溜去し、1.9 g の半油状結晶を、ヘキサンから再結晶を行うと針状結晶 1 g (収率46%) を得た。

m.p. 39-40℃

実施例 16

4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオ-1,2,5-セレナジアゾール (化合物番号28)



を酢酸エチルより再結晶して目的物 2.9 g を得た。

収率67% m.p. 207~209℃

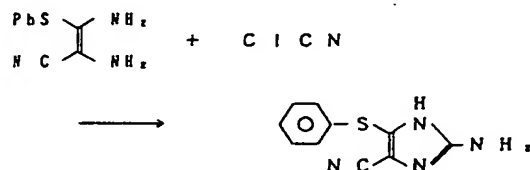
上記実施例を含めて、本発明化合物の代表例を第1表に示す。

PhS-DAAN 0.5 g を酢酸エチル 30 ml にとかし、硫酸マグネシウム 1 g を加え、攪拌しながら酸化セレン 1.5 g を加えた。30分後反応混合物に活性炭を加えて濾過し、濾液を溜去して残る結晶をベンゼン-ヘキサンを用いて再結晶を行い 0.5 g (収率70%) の淡黄色針状結晶を得た。

m.p. 119-121.5℃










実施例 17

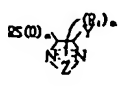





2-アミノ-4(5)-シアノ-5(4)-フェニルチオイミダゾール (化合物番号36)

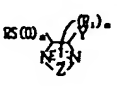




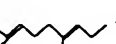



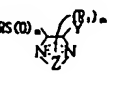
クロロシアン 1.23 g のテトラヒドロフラン溶液に 5~10℃で PhS-DAAN 3.82 g を加え、10℃で10時間反応した。反応後、反応液を水にあげ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を水洗して、無水硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を溜去した。残渣

第 1 表

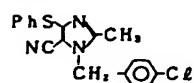
| 化合物番号 | $\text{RS}^{(0)} \begin{array}{c} \diagup \text{N}^{(1)} \\ \diagdown \text{N}^{(2)} \end{array}$ | | | | 物理恒数 () 融点℃ |
|-------|---|--|----|--|-----------------|
| | 環の構造 | RS ⁽⁰⁾ | Y | R ₁ | |
| 1 | イミダゾール | PhS | CN | — | (164-165) |
| 2 | イミダゾール |  -S | CN | 2-CH ₃ | (188-189) |
| 3 | イミダゾール | PhS | CN | 2-CH ₃ | (174-175) |
| 4 | イミダゾール | Br-  -S | CN | 2-CH ₃ | (166-168) |
| 5 | イミダゾール | F-  -O-  -S | CN | 2-CH ₃ | (198-200.5) |
| 6 | イミダゾール | CH ₃ -  -O-  -S | CN | 2-CH ₃ | (178-180.5) |
| 7 | イミダゾール |  -CH ₂ -S | CN | 2-CH ₃ | (146-148) |
| 8 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  | (198-201) |
| 9 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  | (235-237) |

| 化合物 番号 |  | | | | 物理恒数 () 融点℃ |
|-----------|---|---------------------------------|----|---|-----------------|
| | 環の構造 | RS(0) | Y | R ₁ | |
| 10 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  | (185-186.5) |
| 11 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  -C ₂ H ₅ | (167-169) |
| 12 | イミダゾール | PhS | CN | 2-COOC ₂ H ₅ | (128.5-129.5) |
| 13 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  -C ₂ H ₅ | (234-236) |
| 14 | イミダゾール | PhS | CN | 2-  -OCH ₃ | (182.5-184) |
| 15 | イミダゾール | PhS | CN | 2-C ₂ H ₅ | (169-170.5) |
| 16 | イミダゾール | PhS | CN | 2-C ₂ H ₅ | (152.5-154) |
| 17 | イミダゾール | PhCH ₂ S | CN | 2-  -C ₂ H ₅ | 221 分解 |
| 18 | イミダゾール | C ₂ H ₅ S | CN | 2-CH ₃ | (148-149) |

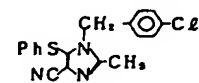
| 化合物 番号 |  | | | | 物理恒数 () 融点℃ |
|-----------|---|---|-------------------|--|-------------------------------------|
| | 環の構造 | RS(0) | Y | R ₁ | |
| 19 | イミダゾール | PhSO ₂ | CN | 2-CH ₃ | (250-253) |
| 20 | イミダゾール | PhS | CN | 1-CH ₂ -  -C ₂ H ₅ 2-CH ₃ (注1) | (90.5-91.5) |
| 21 | イミダゾール | PhS | CN | 1-CH ₂ -  -C ₂ H ₅ 2-CH ₃ (注2) | (113.5-114.5) |
| 22 | イミダゾール | PhS | CONH ₂ | 2-SH | 230 分解 |
| 23 | イミダゾール |  S | CN | 1-CH ₂ -  (注3) | n _D ²⁰ 1.5685 |
| 24 | イミダゾール |  S | CN | 1-CH ₂ -  (注4) | n _D ²⁰ 1.5714 |
| 25 | イミダゾール | PhS | CN | 2-CH ₃ , 2-CH ₂ COCH ₃ | (89-90) |
| 26 | イミダゾール | PhS | CN | 2-CH ₃ , 2-CH ₂ COCH ₃ | n _D ²⁰ 1.6058 |
| 27 | 1,2,5- トリアゾール | PhS | CN | — | (39-40) |

| 化合物 番号 |  | | | | 物理恒数 () 融点℃ |
|-----------|---|-------------------|-------------------|--|-------------------------------------|
| | 環の構造 | RS(0) | Y | R ₁ | |
| 28 | 1,2,5- トリアゾール | PhS | CN | — | (119-121.5) |
| 29 | 1,2,5- トリアゾール | PhSO | CN | — | (157-159.5) |
| 30 | 1,2,5- トリアゾール | PhSO ₂ | CN | — | (181.5-184) |
| 31 | 1,2,3- トリアゾール | PhS | CN | — | (118-119.5) |
| 32 | イミダゾール | PhS | CN | 2-C ₂ H ₅ 1-COOCH ₃ (注5) | n _D ²⁰ 1.5879 |
| 33 | 2-イミダゾール | PhS | CN | — | 252-255 分解 |
| 34 | イミダゾール | PhSO | CONH ₂ | 2-CH ₃ | (230-232) |
| 35 | イミダゾール | PhSO ₂ | CONH ₂ | 2-CH ₃ | (203-204) |
| 36 | イミダゾール | PhS | CN | 2-NH ₂ | (207-209) |

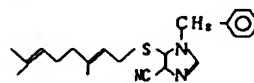
(注1)



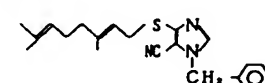
(注2)



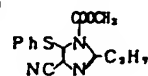
(注3)



(注4)



(注5)



〔発明の効果〕

本発明の化合物は、農医薬、香料、染料、ポリマー等の原料ないし中間体として有用であり、D A A Nを出発原料として工業的に有利に製造できる。

出 願 人 (4 3 0) 日 本 曹 達 株 式 会 社
代 理 人 (7 1 2 5) 横 山 吉 美

第1頁の続き

| ⑤Int. Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|------------------------|-------|------------------------------------|
| C 07 D 249/04 | | 7624-4C |
| 285/10 | | 7431-4C |
| 293/04 | | 7431-4C |
| 409/04 | 2 3 3 | 6742-4C |
| ⑦発 明 者 波 多 野 裕 美 | | 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内 |
| ⑦発 明 者 三 熊 克 典 | | 岡山県倉敷市児島塩生字新浜2767-12 日本曹達株式会社水島工場内 |